

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 102 16 047 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
G 01 N 21/03
G 01 N 21/61
B 01 L 3/00

DE 102 16 047 A 1

⑯ Aktenzeichen: 102 16 047.3
⑯ Anmeldetag: 11. 4. 2002
⑯ Offenlegungstag: 23. 10. 2003

⑯ Anmelder:
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79098
Freiburg, DE

⑯ Erfinder:
Zappe, Hans, Prof. Dr., 8044 Zürich, CH

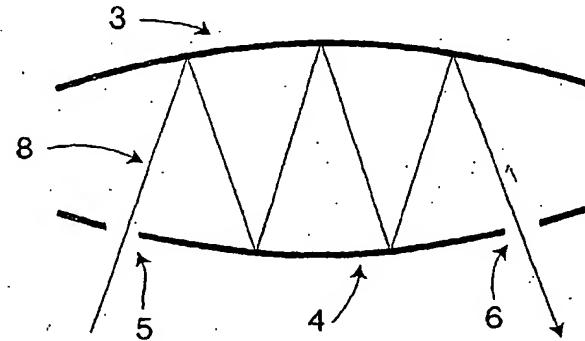
⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 196 31 689 A1
DE 41 24 545 A1
DE 40 02 436 A1
DE 15 47 360 A
US 59 69 811
US 53 41 214
US 43 71 897
EP 07 90 496 A1
EP 07 04 691 A2
EP 04 88 947 A1
WO 98 22 802 A1
WO 01 81 900 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Monolithische Multi-Pass-Zelle

⑯ Eine monolithische optische Mehrfachreflexionszelle mit extrem kleinen linearen Dimensionen wird durch Mikroräsen oder andere Mikrotechniken aus einem einzigen Werkstoffblock gefertigt und enthält keine beweglichen Teile. Die optische Mehrfachreflexionszelle (1) wird aus einem Material wie Silizium, Glas, Metall oder einem geeigneten Kunststoff gefertigt und besteht aus einer Probenkammer (2) mit Spiegelflächen (3, 4) und anderen optischen Elementen. Der optische Strahl (8) von einem Laser oder einer anderen Lichtquelle wird in die Mehrfachreflexionszelle (1) gelenkt, wo die durch die Anordnung der Spiegel verursachte multiple Reflexion des Strahlenganges eine im Verhältnis zur Dimension der Meßzelle sehr lange optische Weglänge in einem sehr kleinen Volumen erzeugt. Die erfindungsgemäße Mehrfachreflexionszelle wird bevorzugt für die analytische Untersuchung der Zusammensetzung von Gasen oder zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in einem optischen Sensorsystem verwendet.



DE 102 16 047 A 1

Beschreibung

Erfindungsgebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine spektroskopische Meßzelle für die Analyse von Probengasen, beispielsweise für den Nachweis von in Spuren vorliegenden Verunreinigungen. Die Meßzelle eignet sich insbesondere zur Integration in Sensorsysteme von extrem kleiner Ausdehnung. Ein beispielhaftes Anwendungsgebiet für die erfindungsgenäße Mehrfachreflexionszelle findet sich beispielsweise in der "künstlichen Nase".

Stand der Technik

[0002] Gaskonzentrationen werden gemeinhin durch Techniken wie die Absorptions-Spektroskopie gemessen. So beschreiben die Patentschriften DE 694 19 987 und US 5,351,120 ein Verfahren, bei dem die Absorption des zu messenden Gases bei einer bestimmten Wellenlänge als Meßsignal verwendet wird: eine höhere Konzentration des Gases in Frage resultiert in einer höheren Absorption und so in einem höheren Meßsignal. Die Konfiguration des Meßsystems für diese Meßmethode besteht üblicherweise aus einer Lichtquelle; die Patentschrift US 5,625,189 beschreibt den Gebrauch einer Laser-Diode, die Licht einer bestimmten Wellenlänge emittiert, einer Sammelloptik und einer Meßzelle, in der der Lichtstrahl mit dem gesuchten Gas interagiert, sowie einem Photodetektor zur Messung der Intensität des transmittierten Lichtes.

[0003] Für eine optimale Sensitivität benötigt ein solcher Meßaufbau eine lange optische Weglänge in der Meßzelle. Da viele Gasarten Licht nur schwach absorbieren, ist eine Weglänge von mehreren -zig Zentimetern bis zu Metern nötig, um eine zureichende Sensitivität zu erhalten. Das Bedürfnis für solche langen optischen Weglängen setzt verständlicherweise Beschränkungen für eine Miniaturisierung des Meßsystems.

[0004] Eine Möglichkeit der Reduktion des benötigten Volumens eines Gasmeßsystems besteht in dem Gebrauch einer Mehrfachreflexionszelle, auch Multi-Pass-Zelle genannt. Eine Multi-Pass-Zelle besteht aus einer Anordnung von zwei Spiegeln zwischen denen der Lichtstrahl hin- und herreflektiert wird. Hierdurch wird eine längere optische Wegstrecke oder ein vermindestes Meßvolumen oder beides gleichzeitig erreicht. Genaues Justieren beider Spiegel ist notwendig, um zu erreichen, daß der Lichtstrahl bis zu mehrere hundert Mal und öfter hin und her reflektiert wird, bis er die Meßzelle wieder verläßt und auf den Photodetektor trifft.

[0005] Eine Reihe von verschiedenen Auslegungen makroskopischer optischer Multi-Pass-Zellen ist entwickelt worden. Durch die Anwendung von beweglichen Spiegeln kann die als Herriot- oder White-Zelle bezeichnete Meßzelle optische Wege von mehreren zehn Metern in einem relativ kleinen Volumen erreichen. Die Patentschrift DE 38 30 906 beschreibt eine solche Zelle mit beweglichen Spiegelflächen. Ebenfalls wird in den Schriften EP 0647845 und CA 2258588 eine solche Konstruktion beschrieben. Diese Zellen sind jedoch üblicherweise große Laborgeräte, deren Zerbrechlichkeit, Störanfälligkeit und Größe die allgemeine Anwendung sehr beschränken. Der mechanische Charakter des Aufbaus der Meßzellen macht eine weitere Miniaturisierung dieser klassischen Multi-Pass-Zellen schwierig wenn nicht gar unmöglich. Für Meßsysteme, bei denen optische Weglängen von einigen zehn Zentimetern ausreichen, aber eine Systemgröße mit einer maximalen linearen Ausdehnung im Bereich von Millimetern gefordert

sind, sind diese makroskopischen Multi-Pass-Zellen nicht geeignet.

[0006] Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein optisches System im Millimeter- oder wenige Zentimeter-Bereich zu entwickeln, das für die Messung von Gas- oder andern Stoffkonzentrationen in miniaturisierten Meßsystemen Anwendung finden kann.

[0007] Die Lösung der Aufgabe der Herstellung einer extrem miniaturisierten optischen Multi-Pass-Zellen wird 10 durch die Nutzung der weit fortgeschrittenen Entwicklung in der sogenannten Mikrofunktionsmethode gelöst. Diese Technologie benutzt Methoden, die bei der Herstellung von elektrischen integrierten Schaltungen weit verbreitet sind, für die Herstellung mechanischer und optischer Strukturen

15 aus einem einzigen Werkstoffblock. Gemeinhin wird hierbei ein Halbleiter, häufig Silizium als Werkstoff benutzt aber auch andere Werkstoffe können mit dieser Methode bearbeitet werden. Strukturen mit linearen Dimensionen im Mikrometer- bis Zentimeterbereich lassen sich so mit einer Genauigkeit im Sub-Mikron-Bereich fabrizieren.

[0008] Mikrofunktionsmethoden können für die Herstellung beliebiger Spiegeloberflächen, einschließlich planar, parabol oder zirkular reflektierender Oberflächen im Millimeterbereich genutzt werden. In der Patentschrift 25 US 5,734,165 wird die Herstellung eines durch solche Spiegeloberflächen eingefassten Hohlraums durch Mikrofunktionsmethoden beschrieben. Bei dem als "monolithic approach" (Einblock-Methode) bezeichneten Verfahren wird die physikalische Struktur der Kavität sowie die Spiegeloberflächen aus 30 einem einzigen Werkstoffblock, beispielsweise aus kristallinem Silizium herausgearbeitet und es sind keine weiteren Schritte zum Zusammenbau der Komponenten nötig. Bei der vorliegenden Erfindung wird diese Technik angewandt für die Herstellung einer neuartigen, monolithischen optischen Multi-Pass-Zelle mit extrem reduzierten linearen Dimensionen.

Kurze Darstellung der Erfindung

40 [0009] Im Folgenden wird die Erfindung in mehr Einzelheiten beschrieben. Dies wird durch Hinzuziehen der Fig. 1 und 2 erleichtert. In Fig. 1 ist der Strahlengang in einer Mehrfachreflexionszelle dargestellt. In Fig. 2 ist der prinzipielle Aufbau der erfindungsmäßigen Mehrfachreflexionszelle schematisch dargestellt. Dabei bedeuten im einzelnen:

- 1 monolithischer Substrat
- 2 Probenkammer
- 3 Spiegelfläche
- 4 Spiegelfläche
- 5 Lichteintrittsöffnung
- 6 Lichtaustrittsöffnung
- 7 Trägerplatte
- 8 Strahlengang

55 [0010] Die Figuren helfen nur, den Aufbau und die Wirkungsweise der erfindungsmäßigen Mehrfachreflexionszelle zu verstehen und stellen in keiner Weise eine bindende Ausführungsform dar.

[0011] Die in Mikrotechnik erstellte monolithische optische Multi-Pass-Zelle (1) beruht auf der optischen Transmission im freien Raum in der Ebene. Eine Reihe von in Mikrotechnik erstellten senkrecht zur optischen Ebene angeordneten Spiegeloberflächen (3, 4) ist so an der Innenseite der Meßzelle angeordnet, daß ein Lichtstrahl (8), der durch die Eintrittsöffnung (5) in die Probenkammer (2) gelangt wird, ein oder mehrmals, bevorzugt vielmals reflektiert wird, bevor er durch die Lichtaustrittsöffnung (6) die Probenkammer (2) verläßt. Auf Grund dieser Reflexionen wird der op-

tische Weg des Lichtstrahls verlängert; multiple Reflexionen können zu optischen Weglängen führen, die beträchtlich länger sind als die größte lineare Ausdehnung der Meßzelle. Die durch Mikrotechnik mögliche feste Anordnung der Lichtquelle in der Nähe der Lichteintrittsöffnung (5), des Photodetektors in der Nähe der Lichtaustrittsöffnung (6) und der Multi-Pass-Zelle auf einer Trägerplatte (7) in dem gleichen Substrat ermöglicht eine einmalige, permanente, optimale Ausrichtung des Lichtstrahls für eine effektive vielfache Reflexion und damit maximale Signalverstärkung.

10

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0012] Die erfindungsgemäße Multi-Pass-Zelle wird mit Hilfe der Mikrotechniken produziert, die für die Herstellung von auf Halbleitern basierenden hoch-integrierten Schaltkreisen und andere Mikrostrukturen entwickelt wurden. Die Meßzelle ist entweder aus einem einzelnen Werkstoffblock, beispielsweise einem Halbleiter, gefertigt, oder wird in Schichten auf ein solches Material aufgebracht. In beiden Fällen wird die Multi-Pass-Zelle von festem Material gebildet. Die Nutzung dieser Mikrotechniken führt zu einer Vielzahl von Vorteilen für die erfindungsgemäße Multi-Pass-Zelle:

15

- Multi-Pass-Zellen mit sehr kleinen Dimensionen im Bereich von Millimetern bis wenigen Zentimetern können relativ einfach und billig hergestellt werden, die mit herkömmlichen Techniken wenn überhaupt nur unter hohem Auswand hergestellt werden können.

- Der monolithische Aufbau aus einem Werkstoffblock, beispielsweise einem Halbleiter, oder aus unterschiedlich auf einem solchen Substrat niedergelegten Schichten führt dazu, daß die Spiegel und optischen Abgleicheinrichtungen zueinander fixiert sind, und somit der Zelle eine physikalische Robustheit gegenüber Temperaturschwankungen, externe Erschütterungen, Bewegungen oder Stoß sowie Alterung verleihen, die bei herkömmlichen makroskopischen Systemen nicht erreicht werden kann.

- Die erfindungsgemäße Multi-Pass-Zelle kann dank der verwendeten Herstellungstechnik chargengenweise hergestellt werden, so daß eine Vielzahl der erfindungsgemäßen Multi-Pass-Zellen gleichzeitig mit nur geringen Mehraufwand erstellt werden können, wodurch die Wirtschaftlichkeit durch große Serien auf den Preis der Zellen übertragen werden kann.

- Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Multi-Pass-Zelle benutzten Methoden und Materialien ermöglichen eine Kompatibilität mit anderen in den gleichen Dimensionen und aus den gleichen Materialien hergestellten Komponenten, beispielsweise Halbleiter-Lasern, Detektoren und Mikrooptiken, die, anders als bei Makroskopischen Systemen, die Integration der Multi-Pass-Zelle in ein hochfunktionales Mikrosystem ermöglicht.

- Die Ausrichtung der optischen und anderen Elemente mit der erfindungsgemäßen Multi-Pass-Zelle wird durch den Einsatz von Mikroaufbau- und -verbindungsstechniken, wie beispielsweise der Flip-Chip-Technik, enorm vereinfacht, was die Kosten gegenüber dem Makroskopischen System drückt.

- Die Gestaltung der Spiegelflächen und deren Ausrichtung gegeneinander wird bei der Planung und Herstellung der erfindungsgemäßen Multi-Pass-Zelle permanent definiert, wodurch eine spätere Ausrichtung der Spiegel, ein Zeit- und kostenintensiver, fehlerbehafteter Schritt in der Herstellung und dem Betrieb ma-

kroskopischer Zellen, entfällt.

- Die für die erfindungsgemäße Multi-Pass-Zelle erreichbare kleine Zell- und System-Größe ermöglicht den Einsatz in extrem miniaturisierten Meßsystemen mit geringem Energieverbrauch, die zu geringen Kosten erzeugt werden können, wodurch neue, mit Makroskopischen Multi-Pass-Zellen nicht durchführbare Anwendungsmöglichkeiten eröffnet werden.

Herstellungsweise

[0013] Bei der bevorzugten Herstellungsweise der erfindungsgemäßen in Mikrotechnik hergestellten Mehrfachreflexionszelle wird ein ebener Träger aus einem Halbleitermaterial (1), beispielsweise Silizium oder GaAs, Keramik, Glas, einem Dielektrikum, einem Kunststoff, einem Polymer oder einem Metall verwendet. Diese Materialien können aber auch die Grundplatte für die im Schichtaufbau aufgebaute Mehrfachreflexionszelle bilden, auf die das die Mehrfachreflexionszelle bildende Material in einzelnen Schichten aufgedampft, aufgedrückt oder in anderer Weise in Lagen aufgetragen wird. So können dielektrische Filme von SiO_2 und/oder Si_3N_4 auf Grundplatten aus Silizium oder GaAs, Polymerfilme auf Grundplatten aus Glas oder den unterschiedlichsten Polymeren oder auf Kunststoff aufgebracht werden. Die Grundplatten und die aufgetragenen Schichten sind üblicherweise plan. Beispiele für Grundplatten sind, ohne einen Ausschließlichkeitsanspruch hervorzuheben zu wollen, Halbleiterwafer, Glasplatten, oder Polymerfolien. Es ist daher vorteilhaft, daß die Spiegelflächen auf die die Probenkammer bildenden Wände, die in Schichten aufgebaut, werden, eingearbeitet werden.

[0014] Der Aufbau der Spiegel wird durch einen 2-dimensionalen räumlichen Aufbau festgelegt, der durch Methoden, die in der Halbleiterherstellung weit verbreitet sind, erreicht wird. Die Herstellungsweise der Anordnung setzt voraus, daß der Querschnitt des Spiegels auf der Ebene des Substrats festgesetzt wird; ein Beispiel einer solchen Anordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Auslegung im Beispiel von Fig. 1 zeigt die Spiegelflächen (3) und (4) wie von oben gesehen. In diesem Beispiel sind parabolische Spiegel in einer Weise parallel zueinander angeordnet, daß eine mehrfache Reflexion des Lichtstrahls (ä) resultiert; der Lichtstrahl wird parallel zur Ebene der Grundplatte geleitet. Die Anzahl der Reflexionen ist abhängig von dem Design der optischen Spiegel. Die Gesamt-Länge des optischen Wegs ist das Produkt aus der Anzahl der Reflexionen und den Dimensionen der Kammer. Dieser Wert kann leicht das 50- oder mehrfache der maximalen linearen Dimensionen der optischen Kammer betragen. Die dargestellten Spiegel sind mit Öffnungen für den Lichtein- und Austritt gedacht. Diese Lichtein- und Austrittsöffnungen können auf der gleichen oder gegenüberliegenden Seite der Spiegelkammer angeordnet sein, oder, durch Nutzung geeigneter Spiegelanordnungen, auch außerhalb der Ebene der Spiegelkammer angebracht sein.

[0015] Die Gestaltung der den Lichtstrahl in der Ebene der Grundplatte mehrfach reflektierenden Spiegel kann auch andere Gestalt annehmen als im Beispiel angegeben, zum Beispiel und nicht beschränkt auf die hier gegebenen Formen:

- zwei parallele Spiegel, zwischen denen der Lichtstrahl reflektiert wird;
- ein ringförmiger Spiegel mit einer oder mehr Öffnungen für Lichtein- und Austritt;
- eine Anordnung mehrerer Spiegel, die den Licht-

strahl in einer kreisförmigen Bahn reflektieren;
 - eine Anordnung mehrerer Spiegel, die den Lichtstrahl in einer gewundenen Bahn reflektieren.

[0016] Alle diese Anordnungen haben gemein, daß, durch geringe Winkel der Spiegelflächen zueinander oder gebogene, fokussierende Oberflächen, eine hohe Anzahl von Reflexionen erreicht werden kann und dadurch eine lange optische Weglänge erhalten wird. Obwohl die Gestaltung in den hier gegebenen Beispielen einen optischen Weg benutzt, der parallel zu der Oberfläche der Grundplatte geleitet wird, so ist es auch denkbar, den Lichtstrahl durch geeignete Anordnung der Spiegel in einem 3-dimensionalen Weg durch die Probenkammer zu leiten.

[0017] Die 2-dimensionale Planung der Gestaltung der Spiegel wird anschließend mit Hilfe von Photolithographie oder anderen dem Fachmann geläufigen Techniken auf die Grundplatte übertragen. Die Grundplatte und alle Oberflächenlagen können mit einer lichtsensitiven Substanz, zum Beispiel einem Photoresist, bedeckt werden und die Gestalt der Spiegel wird in diesen Photoresist mit Hilfe einer Maske oder durch direktes Beschreiben mit einem gelenkten Laser- oder Elektronen-Strahl übertragen. In einer alternativen Weise kann die Gestaltung der Spiegel direkt durch obige Methoden in ein entsprechend sensitives Medium eingeschrieben werden.

[0018] Wenn das Profil der Spiegel auf das Substrat oder seine Oberflächenschichten übertragen ist, wird die eigentliche Spiegelfläche produziert. Dieser Schritt kann durch eine Reihe dem Fachmann bekannte Schritte der Mikrofabrikations-Techniken erreicht werden, beispielsweise durch:

- Naßätzen des Substrats oder seiner Oberflächenschichten mit Hilfe von Chemikalien, die Material von dem Substrat oder der Oberflächenschicht entfernen, ohne die durch den Photoresist gezeichneten Muster auf der Oberfläche zu zerstören;
- Naßätzen des Substrats oder seiner Oberflächenschichten mit Hilfe von Chemikalien, die Material von dem Substrat oder der Oberflächenschicht entfernen, an dem das Layout-Muster aufgetragen wurde, aber nicht von Stellen, an denen das Layout-Muster nicht aufgetragen wurde;
- Naßätzen des Substrats oder seiner Oberflächenschichten mit Hilfe von Chemikalien, die Material von dem Substrat oder der Oberflächenschicht entfernen, an dem das Layout-Muster nicht aufgetragen wurde, aber nicht von Stellen, an denen das Layout-Muster aufgetragen wurde;
- Trockenätz-Techniken, einschließlich, aber nicht beschränkt auf, Plasma-Ätzen, Ionen-Ätzen, Ionenstrahl-Ätzen oder reaktives Ionen-Strahl-Fräsen unter den oben für Naßätzmethoden beschriebenen Konditionen.

[0019] Fernerhin können die Spiegelflächen durch Methoden, die direkt, ohne einen zwischengeschalteten Schritt der Exposition, einen gerichteten Hochenergie-Strahl zum Abtragen von Material des Substrats oder seiner Oberflächenschicht benutzen, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Laser-Abtragung, Ionenstrahl-Fräsen, fokussierter Ionenstrahl und verwandte Techniken mit oder ohne einen Photoresist geschaffen werden. In diesem Fall wird die Position des Ätzstrahls, üblicherweise über einen Computer gesteuert, entsprechend dem Layout-Muster der Spiegel gelenkt.

[0020] In einer weiteren Ausführungsform kann das Spiegel-Layout oder ein Derivat davon, beispielsweise sein Inverses, auf einen Photoresist oder eine andere Schicht beleuchtet werden und für die Herstellung eines Stempelwerk-

zeugs oder einer Gießform, üblicherweise aus einem harten Material oder harten Substanz gefertigt, genutzt werden. Der Stempel oder die Gießform kann anschließend benutzt werden, um die Anordnung der Spiegel in Plastik, Polymer

oder andere weiche Substanz zu prägen oder abzuformen.

[0021] Die Spiegelflächen sind definiert als vertikale Seitenwände, die senkrecht zur Ebene des Substrats (1) stehen. Wie in Fig. 2 dargestellt kann die Zelle auf diese Art aus ei-

10 nem einzigen Werkstück herausgearbeitet oder in dünnen Schichten auf dem ebenen Substrat aufgebaut werden. Der Hohlraum (2), der die Probenkammer Bär das zu messende Medium bildet wird durch die bearbeiteten Oberflächen des Werkstückes oder der Schichten gebildet. Dieser Hohlraum ist von zwei oder mehr reflektierenden Spiegeloberflächen

15 (3, 4) begrenzt, die plan und parallel oder parabolisch ausgeformt sind, um eine Refokussierung des Lichtstrahls zu ermöglichen. Der optische Hohlraum (2) hat Öffnungen für den Lichtein- (5) und -austritt (6) des optischen Meßstrahls.

20 Diese Öffnungen können, wie in Fig. 2 schematisch dargestellt, an entgegengesetzten Enden der Meßkammer (2) angebracht sein, können aber auch, durch geeignete Führung des Meßstrahls, am gleichen Ende der Kammer angebracht sein oder sich sogar überlagern, so daß Lichteintritts- (5) und Lichtaustrittsöffnung (6) identisch sind. Die für die Her-

25stellung der erfundungsgemäßen Mehrfachreflexionszelle benutzte Mikrotechnik erlaubt, daß die Dimensionen der Zelle im Millimeter- oder Zentimeter-Bereich liegen und alle optischen Elemente, insbesondere die Spiegel, zueinander in einer feststehenden, unveränderlichen Anordnung stehen, so daß die Ausrichtung der optischen Elemente durch die Herstellung, beispielsweise durch den oben beschriebenen Lithographie-Schritt, festgelegt ist und sich nicht ändert kann.

[0022] Die Reflexion des optischen Strahls an den Seitenwänden der Meßzelle kann auf Grund der inhärenten optischen Eigenschaften der Oberflächen des die Meßzelle bildenden Materials erfolgen oder durch Beschichtung der Seitenwände mit einem hoch-reflektiven Material, beispielsweise Aluminium, Silber oder Gold, in Abhängigkeit von der zu reflektierenden Wellenlänge.

Systemintegration

[0023] Licht für die Messung von beispielsweise Gaskonzentrationen wird durch die Lichteintrittsöffnung (5) in die Meßzelle geleitet. Als geeignete Lichtquelle können ein Halbleiter-Laser, eine Licht-emittierende Diode (LED) oder ein thermischer Emitter benutzt werden. Der Lichtstrahl kann durch zwischengeschaltete optische Elemente gebündelt und in die Zelle geleitet werden, oder der gebündelter Lichtstrahl von einer nahe bei oder in der Lichteintrittsöffnung (5) angebrachten Lichtquelle wird direkt in die Probenkammer (2) geleitet. Die Lichtführung kann auch durch eine optische Faser, deren eines Ende zu der Lichtquelle

55 zeigt und deren anderes Ende mit der Lichteintrittsöffnung (5) der Mehrfachreflexionsvorrichtung verbunden ist, erreicht werden.

[0024] Die Detektion der Intensität des durch die Probe gelangten Lichtes wird durch einen Photodetektor, der in oder nahe bei der Lichtaustrittsöffnung (6) der Meßkammer (2) angebracht ist, erreicht. In dem Falle, daß die Mehrfachreflexionszelle aus einem geeigneten Material, wie beispielsweise einem gedopten Halbleiter, hergestellt ist, so kann ein Bereich der Probenkammer selber als Photodetektor ausgebildet sein, in dem ein elektrischer Strom in Abhängigkeit von dem durch die Probe absorbierten Lichtes gemessen wird.

[0025] Der Substrat (1) und/oder jegliche aufgetragene

Schichten können auch als Belebungsschicht oder Trägerplatte (7) für die Lichtquelle, beispielsweise eine Laserdiode, dienen. Die Lichtquelle kann aus einem Halbleiterchip bestehen und kann, beispielsweise mittels flip-chip Technik, an der Lichteintrittsöffnung der Mehrfachreflexionszelle angebracht sein. Geätzte physikalische Anschlußfeatures, die aus dem selben Material wie die Zelle selber gefertigt sind, können die genaue optische Ausrichtung des Laser zu der Zelle vereinfachen. In gleicher Weise können physikalische Anschlußpunkte vorhanden sein, um eine 10 Kollimatoroptik oder andere optische Elemente nahe der Lichteintrittsöffnung (5) exakt in den Lichtstrahl zu bringen. Auch der Photodetektor kann in dieser Weise auf der Trägerplatte (7) an oder nahe bei der Lichtaustrittsöffnung (6) der Mehrfachreflexionszelle angebracht werden. Die Benutzung eines geeigneten Halbleitermaterials kann auch die Herstellung von nass- oder trocken geätzten V-Rillen für die Ausrichtung und Befestigung einer optischen Faser, durch die 15 Licht in die Zelle (2) geleitet oder am Ausgang gesammelt wird, ermöglichen.

[0026] Wenn die Mehrfachreflexionszelle aus geeignetem Material, beispielsweise einem III-V oder II-VI Halbleiter, gefertigt ist, kann die Lichtquelle, beispielsweise ein Laser oder LED, monolithisch aus dem selben Material und zugleich mit der Mehrfachreflexionszelle (2) gefertigt werden, wodurch die Lichtquelle automatisch zu der Mehrfachreflexionszelle ausgerichtet wird und wodurch ein weiteres Zusammenfügen der Mehrfachreflexionszelle mit der Lichtquelle überflüssig wird.

Anwendungsbeispiel

[0027] Die gesamte monolithische Mehrfachreflexionszelle kann so in einer einzigen Prozeßfolge hergestellt werden, die eine monolithische oder schichtige Feinstruktur von 35 extrem kleinen Dimensionen erzeugt. Die Herstellungstechnik führt zu einer Spiegelkanister mit fixiertem Strahlabgleich, der gegenüber Zeit, Temperatur und Stoß außerst widerstandsfähig ist. Die Kompatibilität der Herstellungstechnik mit anderen Halbleiter-basierenden und ähnlichen Techniken führt dazu, daß für den System-Aufbau und die System-Integration Aufbautechniken wie beispielsweise flip-chip angewandt werden können. Dadurch werden die Ausrichtung der Lichtquelle, des Detektors und der benötigten Optik des Strahlenganges mit der benötigten Genauigkeit und Festigkeit auf einfachen Weg erreicht. Die geringe 45 Größe und die Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse ermöglicht den Einsatz der erfindungsgemäßen Mehrfachreflexionszelle als Baustein in einem Meßsystem von geringer Größe, geringem Energieverbrauch und geringen Kosten. Zusätzlich erlauben die geringe Größe und die möglicherweise niedrigen Herstellungskosten einen Einbau in hohen Stückzahlen, so daß in einem komplexen System, beispielsweise in einem Gebäude oder in einer industriellen Produktionsanlage, an einer Vielzahl von Meßpunkten Meßdaten 55 ohne großem Aufwand abgerufen werden können.

[0028] Die erfindungsgemäße Mehrfachreflexionszelle kann sowohl für die Messung von Gasen, die in hohen Konzentrationen auftreten, beispielsweise den die Atmosphäre bildenden Gasen Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2) und Kohlendioxid (CO_2), als auch für die Messung von Spurengasen und toxischen oder nicht-toxischen Gasen, die nur in geringen Konzentrationen auftreten, eingesetzt werden. Fernerhin kann die erfindungsgemäße Mehrfachreflexionszelle zur Messung der Gegenwart fluoreszierender gasförmiger Moleküle benutzt werden, deren Fluoreszenz durch den Wellenbereich des Lichtstrahls angeregt und durch den Detektor wahrgenommen wird. Nach geeigneten Methoden der Ober-

flächenpassivierung kann die erfindungsgemäße Mehrfachreflexionszelle auch von Flüssigkeiten durchspült oder in Flüssigkeiten eingetaucht werden um so beispielsweise die Konzentration von Gasen in Flüssigkeiten zu messen.

Patentansprüche

1. Mehrfachreflexionszelle für eine spektrophotometrische Meßeinheit mit einem optisch zugänglichen Probenraum (2) für eine Probe, mindestens einer Lichteintrittsöffnung und mindestens einer Lichtaustrittsöffnung, dadurch gekennzeichnet, daß keine beweglichen Spiegel oder andere bewegliche optische Strahllenkvorrichtungen integriert sind.
2. Mehrfachreflexionszelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mehrfachreflexionszelle in Mikrofertigungstechnik aus einem Werkstoffblock hergestellt ist.
3. Mehrfachreflexionszelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mehrfachreflexionszelle in Mikrofertigungstechnik aus einem Stück Silizium, Glas, Dielektrikum, Keramik oder Metall hergestellt ist.
4. Mehrfachreflexionszelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mehrfachreflexionszelle in Replikationstechnik aus formbarem Material, bevorzugt aus einem Kunststoff hergestellt ist.
5. Mehrfachreflexionszelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenkammer durch Ablagerung eines Dielektrikums in Lagen auf einem Halbleiter-, Glas- oder Plastiksubstrat hergestellt wird.
6. Mehrfachreflexionszelle nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehr, bevorzugt zwei gegenüberliegende, die Probenkammer (2) bildende Wände als Spiegel ausgeführt sind.
7. Mehrfachreflexionszelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehr, bevorzugt zwei gegenüberliegende, die Probenkammer (2) bildende Wände mit einer die gewünschte Wellenlänge hochreflektierenden Schicht versehen sind.
8. Mehrfachreflexionszelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Spiegelflächen so ausgeführt sind, daß ein in den Probenraum (2) eingeleiteter Lichtstrahl vor seinem Austritt mehrmals reflektiert wird und dadurch ein im Vergleich zum Probenraum langer optischer Weg erzielt wird.
9. Mehrfachreflexionszelle nach Ansprüchen 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Anschlüsse und Halterungen für die Lichtquelle und den Photodetektor mit Hilfe der Mikrotechnik direkt an der Mehrfachreflexionszelle oder ihrer Basis erzeugt werden.
10. Mehrfachreflexionszelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß direkt am Lichtein- und -austritt in Mikrotechnik erzeugte V-Rillen oder ähnliche Vorrichtungen für den Anschluß und die Halterung von optischen Fasern angebracht sind.
11. Mehrfachreflexionszelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anschluß der Lichtquelle und des Photodetektors direkt an die Mehrfachreflexionszelle oder ihrer Basis durch Hybridtechniken, beispielsweise die flip-chip Technik, erfolgt.
12. Mehrfachreflexionszelle nach Ansprüchen 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das die Mehrfachreflexionszelle bildende Halbleitermaterial auch für die Herstellung der Lichtquelle, beispielsweise einer Leuchtdiode, insbesondere eines Halbleiter-Lasers, verwendet wird.
13. Mehrfachreflexionszelle nach Ansprüchen 2 bis

12. dadurch gekennzeichnet, daß der Photodetektor aus dem gleichen Halbleiterwerkstück wie die Mehrfachreflexionszelle gearbeitet ist.

14. Mehrfachreflexionszelle nach Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtquelle und der Photodetektor monolithisch in die Mehrfachreflexionszelle integriert sind. 5

15. Verfahren zur Messung von Stoffkonzentrationen mittels einer spektrophotometrischen Meßeinheit in einer Mehrfachreflexionszelle nach den Ansprüchen 2 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine Licht-emittierende Diode (LED) als Lichtquelle benutzt wird. 10

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein Halbleiter-Laser als Lichtquelle benutzt wird. 15

17. Verfahren nach Anspruch 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein Halbleiter-Photodetektor als Meßeinheit benutzt wird.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen von Gasen 20 gemessen wird.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration von fluoreszierenden Stoffen in einer Flüssigkeit gemessen wird.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration eines Stoffes in der Probenkammer als Fluoreszenz unter Einwirkung des in der Kammer mehrfach reflektierten durch die in der Mehrfachreflexionszelle integrierte Lichtquelle erzeugten Lichtes an dem in die Mehrfachreflexionszelle 30 integrierten Photodetektor gemessen wird.

21. Verfahren nach den Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration von einem oder mehreren Gasen in Mischung gemessen wird.

22. Verfahren nach den Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration von Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenwasserstoffen, einem Spurengas oder einem mit einer fluoreszierenden Marke versehenen Moleküs gemessen wird. 35

23. Verfahren nach den Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration verschiedener Gase in einem Gasgemisch gemessen wird.

24. Verfahren nach den Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration verschiedener bei verschiedenen optischen Wellenlängen absorbierenden 45 oder in verschiedenen optischen Wellenlängen fluoreszierenden Gase in einem Gasgemisch parallel gemessen wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

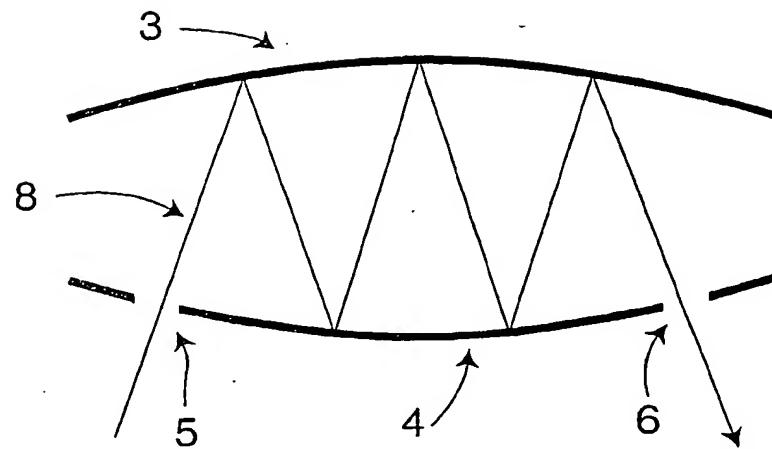


Figure 1

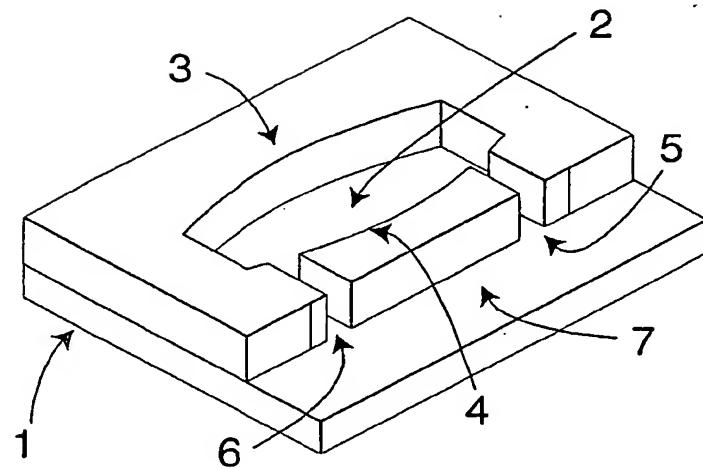


Figure 2

PN - DE10216047 A 20031023

PD - 2003-10-23

PR - DE20021016047 20020411

OPD- 2002-04-11

TI - Spectrophotometer multiple pass, monolithic optical cell for ~~gas~~ analysis and concentration measurements, provides extended path length without use of moveable mirror or other linkages

AB - A multiple reflection optical cell having an internal sample holding cavity (2), a light entry port (5), and a light exit port (6) is free of moveable mirrors or other moveably linked optical components. The reflecting surfaces of the cell may take the form of opposed parabolic or parallel pairs, cylindrical, circular or spiral arrangements of multiple mirrors. The cell may be made from a block of a semiconductor material, e.g. silicon or gallium arsenide, a dielectric, ceramic, glass, polymer, or metal. Alternatively a dielectric such as silica and/or silicon nitride may be deposited on a cast or molded substrate and the reflecting surfaces configured. Reflection may rely on the intrinsic properties of the cell material or be achieved by coating with aluminum, silver or gold, as appropriate for the wavelength.

IN - ZAPPE HANS (CH)

F - ALBERT LUDWIGS UNI FREIBURG (DE)

ICO - L81D1/00

EC - G01N21/03B

IC - G01N21/03 ; G01N21/61 ; B01L3/00

CT - DE19631689 A1 []; DE4124545 A1 []; DE4002436 A1 [];
DE1547360 A []; US5969811 A []; US5341214 A [];
US4371897 A []; EP0790496 A1 []; EP0704691 A2 [];
EP0488947 A1 []; WO9822802 A1 []; WO0181900 A1 []

TI - Spectrophotometer multiple pass, monolithic optical cell for ~~gas~~ analysis and concentration measurements, provides extended path length without use of moveable mirror or other linkages

PR - DE20021016047 20020411

PN - DE10216047 A1 20031023 DW200376 G01N21/03 008pp

PA - (UYFR-N) UNIV FREIBURG ALBERT-LUDWIGS

IC - B01L3/00 ;G01N21/03 ;G01N21/61

IN - ZAPPE H

A - DE10216047 NOVELTY - A multiple reflection optical cell having an internal sample holding cavity (2), a light entry port (5), and a light exit port (6) is free of moveable mirrors or other moveably linked optical components.

- DETAILED DESCRIPTION - The reflecting surfaces of the cell may take the form of opposed parabolic or parallel pairs, cylindrical, circular or spiral arrangements of multiple mirrors. The cell may be made from a block of a semiconductor material, e.g. silicon or gallium arsenide, a dielectric, ceramic, glass, polymer, or metal. Alternatively a dielectric such as silica and/or silicon nitride may be deposited on a cast or molded substrate and the reflecting surfaces configured. Reflection may rely on the intrinsic properties of the cell material or be achieved by coating with aluminum, silver or gold, as appropriate for the wavelength.

- USE - Used for the measurement of concentration in ~~gas~~ mixtures, in the structural analysis of ~~gases~~ and in the detection of fluorescent species in liquids.

- ADVANTAGE - The cell is of low dimensional length, but achieves high optical path length without involvement of mechanical complexity. The design is robust and reduces the effects of temperature variation, vibration and ageing. Size and materials of construction allow integration in high functionality micro-systems. Manufacturing process is cost-effective.

- DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a schematic cell having parabolic reflecting surfaces.

PN - DE10216047 A 20031023

PD - 2003-10-23

PR - DE20021016047 20020411

OPD- 2002-04-11

TI - Spectrophotometer multiple pass, monolithic optical cell for ~~gas~~ analysis and concentration measurements, provides extended path length without use of moveable mirror or other linkages

AB - A multiple reflection optical cell having an internal sample holding cavity (2), a light entry port (5), and a light exit port (6) is free of moveable mirrors or other moveably linked optical components. The reflecting surfaces of the cell may take the form of opposed parabolic or parallel pairs, cylindrical, circular or ~~spiral~~ arrangements of multiple mirrors. The cell may be made from a block of a semiconductor material, e.g. silicon or gallium arsenide, a dielectric, ceramic, glass, polymer, or metal. Alternatively a dielectric such as silica and/or silicon nitride may be deposited on a cast or molded substrate and the reflecting surfaces configured. Reflection may rely on the intrinsic properties of the cell material or be achieved by coating with aluminum, silver or gold, as appropriate for the wavelength.

IN - ZAPPE HANS (CH)

F. - ALBERT LUDWIGS UNI FREIBURG (DE)

ICO - L81D1/00

EC - G01N21/03B

IC - G01N21/03 ; G01N21/61 ; B01L3/00

CT - DE19631689 A1 []; DE4124545 A1 []; DE4002436 A1 [];
DE1547360 A []; US5969811 A []; US5341214 A [];
US4371897 A []; EP0790496 A1 []; EP0704691 A2 [];
EP0488947 A1 []; WO9822802 A1 []; WO0181900 A1 []

TI - Spectrophotometer multiple pass, monolithic optical cell for ~~gas~~ analysis and concentration measurements, provides extended path length without use of moveable mirror or other linkages

PR - DE20021016047 20020411

PN - DE10216047 A1 20031023 DW200376 G01N21/03 008pp

PA - (UYFR-N) UNIV FREIBURG ALBERT-LUDWIGS

IC - B01L3/00 ;G01N21/03 ;G01N21/61

IN - ZAPPE H

F - DE10216047 NOVELTY - A multiple reflection optical cell having an internal sample holding cavity (2), a light entry port (5), and a light exit port (6) is free of moveable mirrors or other moveably linked optical components.

- DETAILED DESCRIPTION - The reflecting surfaces of the cell may take the form of opposed parabolic or parallel pairs, cylindrical, circular or ~~spiral~~ arrangements of multiple mirrors. The cell may be made from a block of a semiconductor material, e.g. silicon or gallium arsenide, a dielectric, ceramic, glass, polymer, or metal. Alternatively a dielectric such as silica and/or silicon nitride may be deposited on a cast or molded substrate and the reflecting surfaces configured. Reflection may rely on the intrinsic properties of the cell material or be achieved by coating with aluminum, silver or gold, as appropriate for the wavelength.

- USE - Used for the measurement of concentration in ~~gas~~ mixtures, in the structural analysis of ~~gases~~ and in the detection of fluorescent species in liquids.

- ADVANTAGE - The cell is of low dimensional length, but achieves high optical path length without involvement of mechanical complexity. The design is robust and reduces the effects of temperature variation, vibration and ageing. Size and materials of construction allow integration in high functionality micro-systems. Manufacturing process is cost-effective.

- DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a schematic cell having parabolic reflecting surfaces.

- Parabolic internal surfaces 3,4
- Incident light port 5
- Transmitted light exit to detector 6
- Optical path 8
- (Dwg. 1/2)

OPD-2002-04-11

AN - 2003-805502 [76]

(CROSS) A462 UC 350000000000

- Parabolic internal surfaces 3,4
- Incident light port 5
- Transmitted light exit to detector 6
- Optical path 8
- (Dwg.1/2)

OPD- 2002-04-11

AN - 2003-805502 [76]

Technical Drawing